



19 **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

12 **Gebrauchsmusterschrift**
10 **DE 201 15 914 U 1**

61 Int. Cl. 7:
H 01 L 25/075
H 01 L 33/00
C 09 K 11/73

21 Aktenzeichen: 201 15 914.7
22 Anmeldetag: 27. 9. 2001
41 Eintragungstag: 13. 2. 2003
13 Bekanntmachung
im Patentblatt: 20. 3. 2003

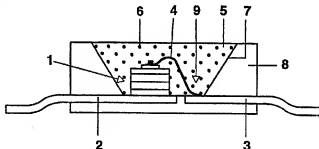
DE 201 15 914 U 1

73 Inhaber:

Patent-Treuhand-Gesellschaft für elektrische
Glühlampen mbH, 81543 München, DE

56 Beleuchtungseinheit mit mindestens einer LED als Lichtquelle

57 Beleuchtungseinheit mit mindestens einer LED als Lichtquelle
380 bis 420 nm emittiert, wobei diese Strahlung teilweise
oder vollständig in längerwellige Strahlung konvertiert
wird durch Leuchtstoffe, die der primären Strahlung der
LED ausgesetzt sind, dadurch gekennzeichnet, dass die
Konversion zumindest unter Zuhilfenahme eines Leucht-
stoffs, der breitbandig emittiert und der aus der Klasse
der (Eu, Mn)-koaktivierten Halophosphate stammt, wobei
das Halophosphat der Formel $M_5(PO_4)_3(Cl, F) : (Eu^{2+},$
 $Mn^{2+})$ gehorcht, mit M = Sr, Ca, Ba einzeln oder in Kom-
bination.



DE 201 15 914 U 1

**Patent-Treuhand-Gesellschaft
für elektrische Glühlampen mbH., München**

Beleuchtungseinheit mit mindestens einer LED als Lichtquelle

Technisches Gebiet

Die Erfindung geht aus von einer Beleuchtungseinheit mit mindestens einer LED als Lichtquelle gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1. Es handelt sich dabei insbesondere um eine im Sichtbaren oder Weiß emittierende LED auf Basis einer primär UV/blau emittierenden LED.

Stand der Technik

- 5 Eine Beleuchtungseinheit mit mindestens einer LED als Lichtquelle, die beispielsweise weißes Licht abgibt, wird derzeit vorwiegend durch die Kombination einer im Blauen bei etwa 460 nm emittierenden Ga(In)N-LED und eines gelb emittierenden YAG:Ce³⁺-Leuchtstoffs realisiert (US 5 998 925 und EP 862 794).
- 10 Ein aufwendigeres Konzept mit besserer Farbwiedergabe ist die Dreifarbenmischung. Hierbei werden zur Erzeugung von weiß durch Mischung die Grundfarben Rot-Grün-Blau (RGB) herangezogen. Dabei kann entweder eine blaue LED zur teilweisen Konversion zweier Leuchtstoffe, die rot und grün emittieren, herangezogen werden (WO 00/33390) oder es wird eine UV-emittierende LED verwendet, die drei Leuchtstoffe, die jeweils ihre Emission im Roten, Grünen und Blauen haben, angeregt, siehe WO 97/48138. Beispiele sind Linienemitter wie YOB:Ce,Tb (grün) und YOS:Eu (rot) Hierbei ist jedoch eine relativ kurzwellige Emission (UV-Bereich < 370 nm) erforderlich um hohe Quantenausbeuten erreichen zu können. Dies bedingt den Einsatz von Saphir-Substraten für die UV-LED, die sehr teuer sind. Verwendet man andererseits eine UV-LED auf Basis der billigeren SiC-Substrate, so muss man sich
- 15 mit einer Emission im Bereich 380 bis 420 nm zufriedengeben, was den Einsatz von Linienemittern im Grünen und Roten Schwierig bis unmöglich macht. Bei blauen Leuchtstoffen führt dies zu Absorptionsproblemen.
- 20

Ein spezifisches Problem hier ist außerdem der zusätzliche Absorptionsverlust blauer Strahlung durch die Breitbandigkeit der Absorption der rot und grün emittierenden Leuchtstoffe. Dies alles zusammen führt zu deutlichen Einschränkungen bei der Einstellung der Lichtfarbe bzw. der Lichtausbeute.

- 5 Aus der US-A 5 535 230 ist die Verwendung von gewöhnlichem „Calcium-Halophosphat“ für Halbleiterbauelemente oder Leuchtstofflampen bekannt. Darunter wird das kommerziell erhältliche $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:(\text{Sb},\text{Mn})$ verstanden, wie es beispielsweise im Detail in US-A 5 838 101 diskutiert ist. Ein weiteres dort diskutiertes Halophosphat ist $(\text{Sr},\text{Ba},\text{Ca})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}$. Diese Leuchtstoffe werden in diesem Zusammenhang für die Anregung durch das ferne UV (254 nm) benutzt.

Schließlich wird in Leuchtstofflampen aus der US-A 3 513 103 die Verwendung von $(\text{Sr},\text{Ca})_9(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2:(\text{Eu},\text{Mn})$ für die Konvertierung der UV-Strahlung vorgeschlagen.

Darstellung der Erfindung

- Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Beleuchtungseinheit mit mindestens einer LED als Lichtquelle gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1 bereitzustellen, die sich durch hohe Stabilität auszeichnet. Eine weitere Aufgabe ist, eine Beleuchtungseinheit bereitzustellen, die weiß emittiert und insbesondere eine hohe Farbwiedergabe besitzt. Eine weitere Aufgabe ist es, eine LED mit hoher Effizienz bereitzustellen, die im Bereich 380 bis 420 nm gut absorbiert und einfach herzustellen ist.
- 20 Diese Aufgabe wird durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 1 gelöst. Besonders vorteilhafte Ausgestaltungen finden sich in den abhängigen Ansprüchen.
- Hocheffiziente Leuchtstoffe, die rot emittieren und für primär im nahen UV emittierende LEDs geeignet sind, sind selten. Der Begriff nahes UV soll hier Wellenlängen zwischen etwa 380 und 420 nm umfassen. Für die Anwendung bei UV-LEDs mit
- 25 Primäremission unter 380 nm eignet sich beispielsweise der Linienemitter $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{Lu}$). Für Wellenlängen größer als 380 nm sind bisher nur Eu-dotierte Nitride oder Sulfide ernsthafte Kandidaten. Nitride, die luftempfindlich sind, sind allerdings schwierig herzustellen. Sulfide sind mit zwei Nachteilen behaftet: sie haben eine Absorptionslücke zwischen 380 und 410 nm und sie sind

nicht besonders stabil, also temperaturempfindlich. Organische Leuchtstoffe sind zu empfindlich für LED-Anwendungen. Fast alle bekannten Oxide zeigen eine niedrige Absorption bei Wellenlängen größer als 380 nm.

- Erfindungsgemäß wird als Leuchtstoff für die LED-basierte Beleuchtungseinheit ein Halophosphat des Typs $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cl}, \text{F})_2:(\text{Eu}, \text{Mn})$ verwendet. Das gleiche Halophosphat, aber nur mit Eu aktiviert, ist als blau emittierende Leuchtstoff für Leuchtstofflampen gut bekannt und kommerziell erhältlich. Es absorbiert bei 254 und 365 nm sehr gut. Jedoch ist seine Absorption im nahen UV (380 bis 420 nm) unbefriedigend. Völlig unerwartet zeigt sich dass die Zugabe des Koaktivators Mn die Absorption im gewünschten Bereich drastisch erhöht ohne dass die Effizienz merklich darunter leidet.

- Insbesondere zeigt sich, dass ein Schmelzmittelzusatz in hoher Konzentration (SrCl_2) und ein relativ hoher Eu-Anteil günstig sind. Weiter sollte man auf hohe Reinheit und kleine Korngröße der Rohmaterialien achten. Je nach Konzentration der Aktivatoren Eu und Mn ergibt sich dann eine gelb bis rote Emission. Bevorzugt liegt der Eu-Anteil, bezogen auf das zweiwertige Kation, bei 0,5 bis 2 mol-%, und der Mn-Anteil, bezogen auf das zweiwertige Kation, bei 3 bis 8 mol-%. Als Kation dient vor allem Sr, evtl. mit kleiner Beimengung von Ba und/oder Ca. das Verhältnis Mn:Eu sollte bei etwa 4 bis 8 liegen.
- Insgesamt lässt sich somit eine hocheffiziente Konversion von Primärstrahlung im Bereich 380 bis 420 nm erzielen, da dieser Anregungsbereich nahe bei der Emission des Leuchtstoffs liegt.

- Neben der Erzeugung einer farbigen Lichtquelle durch Anregung mittels UV-Strahlung oder blauer Primäremission einer LED (380 bis 420 nm) bietet vor allem die Erzeugung von weißem Licht mit Hilfe dieses Leuchtstoffs Vorteile. Dies geschieht bei einer UV-emittierenden LED als primäre Lichtquelle unter Verwendung mindestens zweier Leuchtstoffe. Damit lassen sich gute Farbwiedergaben über $R_a=75$ erzielen. Der Witz dabei ist, dass der erfindungsgemäße Leuchtstoff selbst gleichzeitig zwei Emissionspeaks im blauen und gelb-roten Spektralbereich bereitstellt und somit das leistet, was normalerweise zwei verschiedene Leuchtstoffe erforderlich macht.

- Dieser Leuchtstoff kann zusammen mit anderen Leuchtstoffen zur Erzielung einer weiß emittierenden LED verwendet werden. Besonders bevorzugt ist die Verwendung zusammen mit Chlorosilikat-Leuchtstoffen wie sie an sich bereits bekannt sind. Siehe hierzu beispielsweise DE-Az 100 26 435.2 und DE-GM 201 08 013.3, auf die ausdrücklich bezug genommen wird. Damit kann bei geeigneter Mischung fast exakt der Weißpunkt getroffen werden.

- Eine Weißmischung kann auch erzeugt werden auf Basis einer UV-emittierenden LED mittels dieses (Eu,Mn)-dotierten Halophosphats zusammen mit einem Blau-grünleuchtstoff, wie z.B. $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ (BAM). Die Farbwiedergabe kann nach Bedarf noch verbessert werden durch Zugabe eines Grünleuchtstoffs (beispielsweise Eu-dotierte Thiogallate oder Chlorosilikate oder Sr-Aluminat).

Figuren

Im folgenden soll die Erfindung anhand mehrerer Ausführungsbeispiele näher erläutert werden. Es zeigen:

- Figur 1 ein Halbleiterbauelement, das als Lichtquelle (LED) für weißes Licht dient mit (Figur 1a) und ohne (Figur 1b) Gießharz;
- Figur 2 eine Beleuchtungseinheit mit Leuchtstoffen gemäß der vorliegenden Erfindung;
- Figur 3 das Emissionsspektrum und Reflexionsspektrum eines Leuchtstoffs gemäß der vorliegenden Erfindung;
- Figur 4 und 5 das Emissionsspektrum einer LED mit den Leuchtstoffen Halophosphat und Chlorosilikat gemäß der vorliegenden Erfindung.

Beschreibung der Zeichnungen

- Für den Einsatz in einer weißen LED zusammen mit einem InGaN-Chip wird beispielsweise ein Aufbau ähnlich wie in US 5 998 925 beschrieben verwendet. Der Aufbau einer derartigen Lichtquelle für weißes Licht ist in Figur 1a explizit gezeigt. Die Lichtquelle ist ein Halbleiterbauelement (Chip 1) des Typs InGaN mit einer Peak-Emissionswellenlänge von 400 nm mit einem ersten und zweiten elektrischen Anschluss 2,3, das in ein lichtundurchlässiges Grundgehäuse 8 im Bereich einer Ausnehmung 9 eingebettet ist. Einer der Anschlüsse 3 ist über einen Bonddraht 4

- mit dem Chip 1 verbunden. Die Ausnehmung hat eine Wand 7, die als Reflektor für die blaue Primärstrahlung des Chips 1 dient. Die Ausnehmung 9 ist mit einer Vergussmasse 5 gefüllt, die als Hauptbestandteile ein Silikongießharz (oder auch Epoxidgießharz) (80 bis 90 Gew.-%) und Leuchtstoffpigmente 6 (weniger als 15 Gew.-%) enthält. Weitere geringe Anteile entfallen u.a. auf Methylether und Aerosil. Die Leuchtstoffpigmente sind eine Mischung aus zwei (oder auch mehr) Pigmenten, die blau und gelb emittieren.

- In Fig. 1b ist ein Ausführungsbeispiel eines Halbleiterbauelements 10 gezeigt, bei dem die Umwandlung in weißes Licht mittels Konversionsschichten 16 erfolgt, die direkt auf den einzelnen Chip aufgebracht sind. Auf einem Substrat 11 sitzt eine Kontaktschicht 12, ein Spiegel 13, eine LED 14, ein Filter 15, sowie eine durch die Primärstrahlung anregbare Leuchtstoffschicht 16 zur Konversion in sichtbare langwellige Strahlung. Diese Baueinheit ist von einer Kunststofflinse 17 umgeben. Von den beiden ohmschen Kontakten ist nur der obere Kontakt 18 dargestellt.

- In Figur 2 ist ein Ausschnitt aus einer Flächenleuchte 20 als Beleuchtungseinheit gezeigt. Sie besteht aus einem gemeinsamen Träger 21, auf den ein quaderförmiges äußeres Gehäuse 22 aufgeklebt ist. Seine Oberseite ist mit einer gemeinsamen Abdeckung 23 versehen. Das quaderförmige Gehäuse besitzt Aussparungen, in denen einzelne Halbleiter-Bauelemente 24 untergebracht sind. Sie sind UV-emittierende Leuchtdioden mit einer Peakemission von 380 nm. Die Umwandlung in weißes Licht erfolgt mittels Konversionsschichten 25, die auf allen der UV-Strahlung zugänglichen Flächen angebracht sind. Dazu zählen die innen liegenden Oberflächen der Seitenwände des Gehäuses, der Abdeckung und des Bodenteils. Die Konversionsschichten 25 bestehen aus Leuchtstoffen, die im roten, grünen und blauen Spektralbereich emittieren unter Benutzung der erfindungsgemäßen Leuchtstoffe.

- Bei einem bevorzugten Ausführungsbeispiel handelt es sich überwiegend um Sr-Halophosphate, wobei ein Anteil des zweiwertigen Kations Sr, der zwischen 1 und 40 mol-% liegt, durch Ca oder Ba ersetzt ist. Typische Quanteneffizienzen dieser Leuchtstoffe liegen bei 50 bis 80 %.
- Fig. 3 zeigt die Emission und das Reflexionsverhalten eines bevorzugten Halophosphats als Funktion der Wellenlänge.

- Im einzelnen zeigt Figur 3a das Emissionsspektrum des Halophosphats $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:(\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+})$ mit der genauen Zusammensetzung $\text{Sr}_{4.6}\text{Eu}_{0.05}\text{Mn}_{0.3}(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ mit der Versuchsnummer KF 725. Das Maximum liegt bei 448 nm, die mittlere Wellenlänge bei 545 nm. Die Quanteneffizienz QE ist 54%.
- 5 Die Reflexion (Figur 3b) beträgt bei 400 nm etwa $R_{400} = 54\%$ und bei 430 nm etwa $R_{430} = 77\%$. Dabei ist also der Anteil des Eu etwa 1 mol-% des Kations Sr und der Anteil des Mn etwa 6 mol-% dieses Kations. Das Verhältnis Mn/Eu liegt bei 6:1, der Farbart liegt bei $x = 0,352$; $y = 0,300$.

- Die Synthese des Halophosphats KF 725 wird im folgenden beispielhaft genauer beschrieben.

- Das Leuchtstoffpulver wird durch eine Hochtemperatur-Festkörperreaktion hergestellt. Dazu werden beispielsweise die hochreinen Ausgangsmaterialien SrHPO_4 , SrCO_3 , MnCO_3 , Eu_2O_3 und NH_4Cl trocken zusammengemischt mit einem Mol-Verhältnis von 150:80:15:1,25:60.

- 15 Nachdem die einzelnen Komponenten gut vermischt worden sind, wird das Pulver bei ca. 1100 °C für 1 – 2 h in Formiergas (5 % H_2) erhitzt und reagiert so zu der oben angegebenen Verbindung. Es wird unter Zugabe von weiterem NH_4Cl vermahlen. Die zweite Glühung erfolgt unter ähnlichen Bedingungen wie bei der ersten Glühung. Nach dem Pulverisieren (1h) wird der Leuchtstoff gewaschen und ge-
- 20 trocknet. Es entsteht ein gelbliches Pulver. Der Leuchtstoff zeigt eine schmale Eu^{2+} -Bande bei 445 nm und eine breite Mn-Bande bei 575 nm. Das Intensitätsverhältnis wird durch den Mn-Anteil geregelt. Der Farbart ist $x = 0,340$; $y = 0,280$.

- Figur 4 zeigt das Emissionsspektrum einer Lumineszenzkonversions-LED (Lukoled) basierend auf einer blauen InGaN-LED mit Primäremission bei 380 nm unter Ver-
- 25 wendung einer Mischung von Halophosphat:Eu,Mn und einem Chlorosilikat. Es handelt sich um KF 725 zusammen mit $\text{Ca}_{7.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$. Dabei ist die Farbwiedergabe $R_a = 78$. Die Quanteneffizienz QE ist 76%. Diese Mischung eines Sr-Halophosphats zusammen mit Eu-dotiertem Chlorosilikat trifft fast genau den Weißpunkt. Der Farbart ist $x = 0,332$; $y = 0,332$ bei Wahl eines geeigneten Mischungsverhältnisses.
- 30

Fig. 5 zeigt die einzelnen Komponenten aus Figur 4. Dabei ist das Halophosphat als Kurve 1 bezeichnet, während das Chlorosilikat als Kurve 2 bezeichnet ist.

Abhängig von der exakt gewählten Stöchiometrie kann SCAP:(Eu,Mn) mit verschiedenen Leuchtstoffen, die insbesondere grün (wie Chlorosilikat) oder gelb (wie YAG:Ce) emittieren, kombiniert werden.

- Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Leuchtstoffs ist seine breitbandige
- 5 Emission, nämlich dass mittels eines einzigen Leuchtstoffs zwei Emissionspeaks realisiert werden können. Mittels Variation des Eu/Mn-Verhältnisses kann die Emission nach Wunsch eingestellt werden und der gewünschte Farbort erreicht werden. Das Verhältnis Mn:Eu sollte insbesondere zwischen 4 und 8 gewählt werden.

- Der erfindungsgemäße Leuchtstoff ist sehr stabil, hat eine hohe Temperatur der
- 10 Fluoreszenz-Löschung, und er ist außerdem leicht herstellbar.

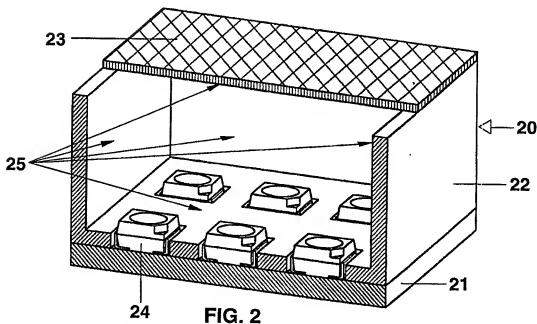
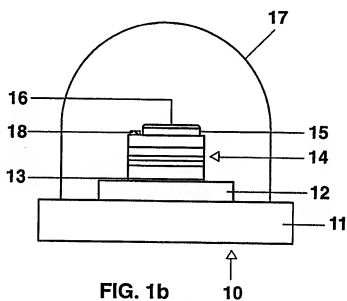
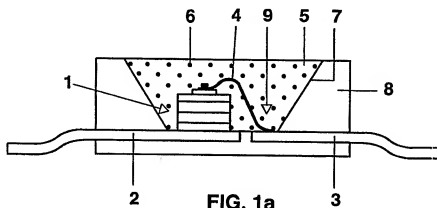
Bei Verwendung einer langwelligen Primärstrahlung (insbesondere 410 bis 420 nm) kann die Primärstrahlung selbst noch einen geringen Blauanteil zur Gesamtemission beitragen.

Ansprüche

1. Beleuchtungseinheit mit mindestens einer LED als Lichtquelle, wobei die LED primäre Strahlung im Bereich 380 bis 420 nm emittiert, wobei diese Strahlung teilweise oder vollständig in längerwellige Strahlung konvertiert wird durch Leuchtstoffe, die der primären Strahlung der LED ausgesetzt sind, dadurch gekennzeichnet, dass die Konversion zumindest unter Zuhilfenahme eines Leuchtstoffs, der breitbandig emittiert und der aus der Klasse der (Eu,Mn)-koaktivierten Halophosphate stammt, wobei das Halophosphat der Formel $M_5(PO_4)_3(Cl,F):(Eu^{2+},Mn^{2+})$ gehorcht, mit $M = Sr, Ca, Ba$ einzeln oder in Kombination.
- 5 2. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Kation Sr ist, das teilweise (bis zu 40 mol-%) durch Ba u/o Ca ersetzt sein kann.
- 10 3. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Anion allein Cl ist, das teilweise (bis zu 10 mol-%) durch F ersetzt sein kann.
4. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des Eu zwischen 0,5 und 2 mol-% des Kations M beträgt, während der Anteil des Mn zwischen 3 und 8 mol-% des Kations M beträgt.
- 15 5. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis Mn:Eu zwischen 4 und 8 liegt, bevorzugt zwischen 5,5 und 6,5.
6. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zur Erzeugung von weißem Licht die primär emittierte Strahlung im Wellenlängenbereich 380 bis 420 nm liegt, wobei die primär emittierte Strahlung zumindest einem Leuchtstoff entsprechend einem der Ansprüche 1 bis 5 zur Konversion ausgesetzt ist.
- 20 7. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die primäre Strahlung zumindest noch einem weiteren Leuchtstoff, der im Grünen (490 bis 525 nm) oder im Gelb-Orangen (545 nm bis 590 nm) emittiert, zur Konversion ausgesetzt ist.
- 25 8. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der weitere Leuchtstoff ein Chlorosilikat oder ein Y- oder Tb-basierter Granat ist.

9. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zur Erzeugung von farbigem Licht die primär emittierte Strahlung im Wellenlängenbereich von 380 bis 420 nm liegt, wobei die primär emittierte blaue Strahlung zumindest einem Leuchtstoff entsprechend einem der vorherigen Ansprüche 1 bis 5 ausgesetzt wird.
- 5 10. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als primäre Strahlungsquelle eine kurzwellig emittierende Leuchtdiode, insbesondere auf Basis von Ga(In)N, verwendet wird.
11. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Beleuchtungseinheit eine Lumineszenzkonversions-LED ist, bei der die Leuchtstoffe direkt
10 oder mittelbar in Kontakt mit dem Chip stehen.
12. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Beleuchtungseinheit ein Feld (Array) von LEDs ist.
13. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest
15 einer der Leuchtstoffe auf einer vor dem LED-Feld angebrachten optischen Vorrichtung angebracht ist.

28.09.01



DE 20115914 III

28.09.01

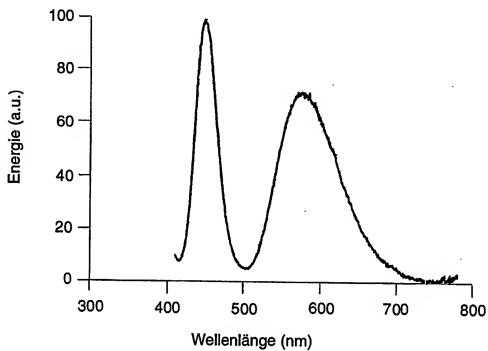


FIG. 3a

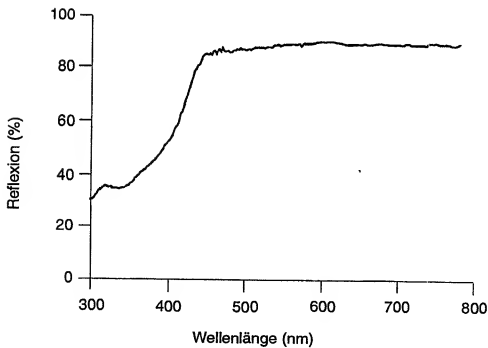


FIG. 3b

DE 201 15 914 U1

28.09.01

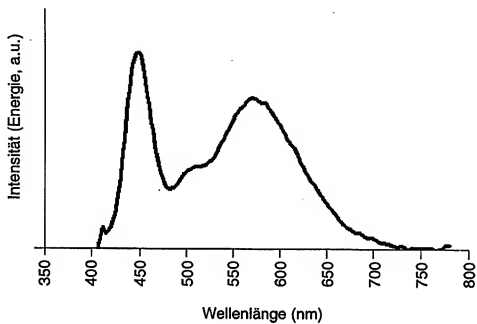


FIG. 4

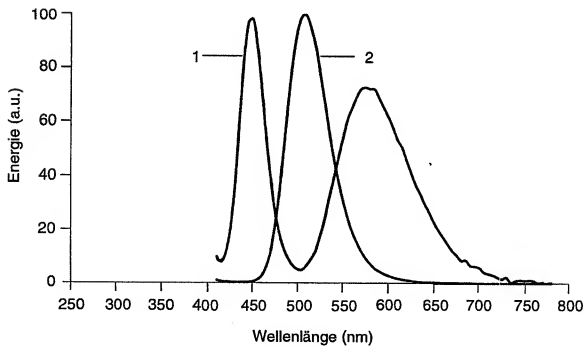


FIG. 5

DE 201 15 914 U1